Über m-Phenylen-di-glykol

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Karl Oskar Knecht
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1944

Über m-Phenylen-di-glykol

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Karl Oskar Knecht
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1944

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 23. Mai 1944.

Prof. Dr. *E. Handschin*,
Dekan.

Herrn *Karl Oskar Knecht* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 23. Mai 1944 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 23. Mai 1944 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

Über m-Phenylen-di-glykol

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVII, Fasciculus Quintus, 1944.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Über m-Phenylen-di-glykol.

Im Anschluss an frühere Synthesen von Derivaten des lin. Benzo-dipyrrols ist es wünschenswert, neue Substitutionsprodukte des m-Diäthyl-benzols darzustellen, die nach Nitrierung in 4, 6-Stellung und Reduktion zum Diamin für einen doppelseitigen Ringschluss in Betracht kommen. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir einige

Substanzen mit reaktionsfähigen Gruppen in den beidseitigen α- und β-Stellungen. Da wir auf leichte Zugänglichkeit des Materials Wert legten, gingen wir von der Isophtalsäure aus.

Lässt man auf Isophtaloylchlorid (I) überschüssige Diazomethanlösung einwirken, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute das doppelseitige Diazoketon (II). Es ist eine schön krystallisierte Substanz, die in der Flamme verpufft, aber auch in grösseren Mengen gefahrlos gehandhabt und einen Monat lang aufbewahrt werden kann. Während sich die trockene Substanz erst beim Schmelzpunkt (129°) zersetzt, tritt in Lösung oder Suspension schon bei 40—50° Stickstoffentwicklung ein.

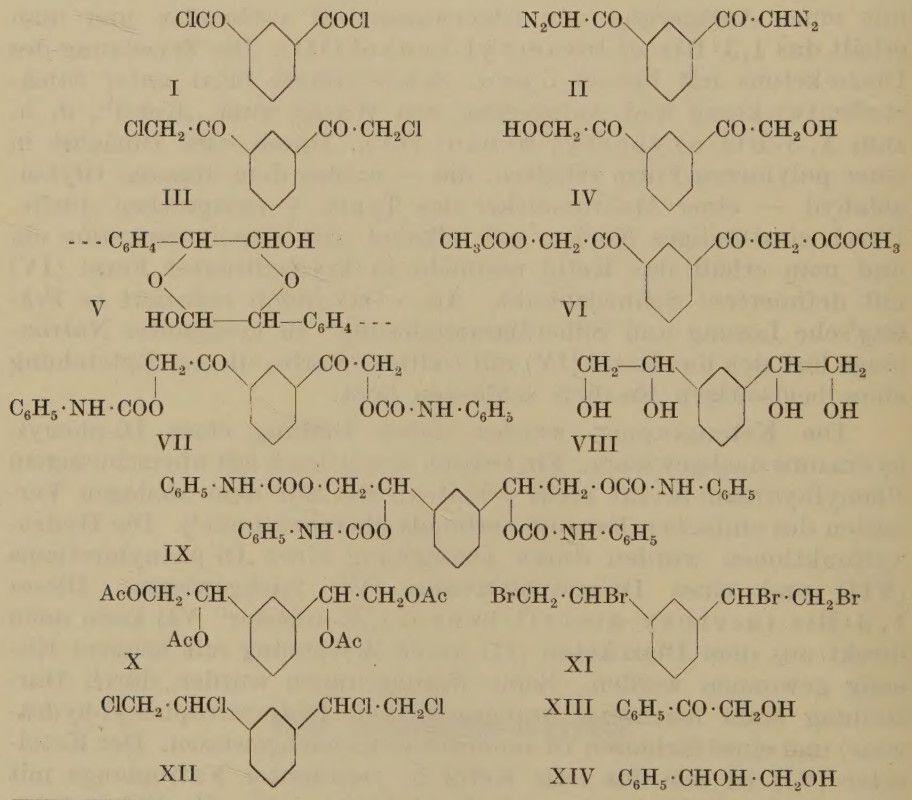
Zu definierten Präparaten kommt man am besten durch Einwirkung von Säuren. Giesst man die Lösung des Diazo-ketons (II) in warme verdünnte Salzsäure, so ist der Verlust des Stickstoffs mit einer Anlagerung von Chlorwasserstoff verbunden und man erhält das 1,3-Bis-chloracetyl-benzol (III). Die Zersetzung des Diazo-ketons mit heisser 5-proz. Schwefelsäure führt unter Stickstoffentwicklung und Anlagerung von Wasser zum „Ketol", d. h. zum 1,3-Bis-oxyacetyl-benzol (IV). Dieses wird zunächst in einer polymeren Form erhalten, die — analog dem dimeren Glykolaldehyd — einer Makromolekel des Typus V entsprechen dürfte. Durch einstündiges Kochen mit Alkohol tritt Depolymerisation ein und man erhält das Ketol nunmehr in krystallisierter Form (IV) mit definiertem Schmelzpunkt. Als α-Oxy-keton reduziert es *Fehling*'sche Lösung und Silberdiamminlösung. In verdünnter Natronlauge löst sich das Ketol (IV) mit tiefroter Farbe, die auf Entstehung eines beidseitigen En-diols schliessen lässt.

Die Ketongruppen wurden durch Bildung eines Di-phenylhydrazons nachgewiesen. Ein Osazon wurde auch mit überschüssigem Phenylhydrazin-acetat nicht erhalten, was mit dem analogen Verhalten des einfachen Benzoyl-carbinols übereinstimmt[1]). Die Hydroxylfunktionen wurden durch Darstellung eines Di-phenylurethans (VII) und eines Di-acetylderivates (VI) nachgewiesen. Dieses 1,3-Bis-(acetoxy-acetyl)-benzol („Ketolester" VI) kann auch direkt aus dem Diazoketon (II) durch Zersetzung mit heissem Eisessig gewonnen werden. Seine Ketongruppen wurden durch Darstellung eines leuchtend orangegefärbten Di-(p-nitrophenyl-hydrazons) und eines farblosen Di-semicarbazons nachgewiesen. Der Ketolester (VI) ist wie das freie Ketol in verdünnter Natronlauge mit roter Farbe löslich, was auf die Bildung eines En-diol-acetates hinweist.

Die Hydrierung des Ketolesters (VI) ergab eine Aufnahme von vier Wasserstoffatomen und verlief unter Abspaltung von Essig-

[1]) *E. Fischer*, B. **20**, 822 (1887).

säure (1 Mol, also einseitig oder unvollständig). Ähnliche Erscheinungen sind schon in andern Fällen beobachtet worden[1]), doch zeigte das verbleibende Öl keine Keton- oder Alkoholeigenschaften mehr. Wir gingen daher zur Hydrierung des freien Ketols (IV) über; sie verlief in Gegenwart von *Raney*-Nickel sehr glatt und führte zum m-Phenylen-di-glykol (VIII), das in schön krystallisierter Form erhalten wurde. Infolge der vier Hydroxylgruppen ist es auch in Wasser löslich. Umsetzungen mit Aceton oder Thionylchlorid ergaben wenig charakteristische ölige Körper, doch wurden die Hydroxylgruppen durch Umsetzung mit Phenyl-isocyanat zu einem krystallisierten Tetra-phenylurethan (IX) nachgewiesen. Als geeignet für weitere Umsetzungen erwies sich vor allem das Tetraacetat (X), das zwar ölig ist, aber durch Destillation im Vakuum rein erhalten wird.



[1]) Bei Benzoyl-carbinol-acetat, dem einseitigen Analogon, erhielten wir Essigsäure und Acetophenon, bei Gegenwart von Magnesiumoxyd α-Phenyl-äthylalkohol. Ähnliche Reaktionen sind unter andern Bedingungen beobachtet worden von *Birnbaum* und *Pawell*, J. Org. Chem. **4**, 139 (1937), sowie von *A. Dornow*, B. **73**, 353 (1940). Die Titration der Essigsäure ist übrigens in Gegenwart von Dioxan sehr ungenau; vgl. *Pregl-Roth*, Quantitative org. Mikroanalyse, S. 485.

Ein Versuch, das m-Phenylen-diglykol durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in m-Phenylen-diacetaldehyd umzulagern, führte bisher nur zu undefinierten Körpern. Hingegen ergab die analoge Verkochung des einfachen Phenyl-glykols (XIV) mit 55% Ausbeute Phenylacetaldehyd[1]).

Ein Ziel dieser Arbeit war der Ersatz der Hydroxylgruppen im m-Phenylen-diglykol durch Halogen. Er gelang nicht auf direktem Wege, wohl aber liess sich das Tetra-acetylderivat (X) durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig mit ausgezeichneter Ausbeute in das Tetrabromid (XI) des m-Divinyl-benzols überführen. Dieses ist identisch mit einem Tetrabromid, das *R. Deluchat*[2]) durch Anlagerung von Brom an m-Divinyl-benzol erhalten hat; doch dürfte die neue Synthese ergiebiger sein. Auch das analoge Tetrachlorid (XII) wurde durch Umesterung des Tetra-acetats mit Chlorwasserstoff-Eisessig dargestellt. Es ist zwar ölig, lässt sich aber unzersetzt im Vakuum destillieren und dadurch rein erhalten.

Für die eingangs erwähnten Ringschlüsse wäre eine Di-nitrierung in 4,6-Stellung erwünscht, die mit mehreren der erhaltenen Präparate versucht wurde. Die zuletzt genannten Tetra-halogenide erwiesen sich als ungeeignet, da sie mit Salpetersäure schon bei -10^0 in nennenswertem Masse Halogenwasserstoff abspalten. Mehr Aussicht bot die Nitrierung des Tetra-acetats (X), doch wurden niemals krystallisierte Körper erhalten. Die öligen oder harzigen Produkte enthielten je nach Intensität der Nitrierung 4 bis 9,6% Stickstoff, während sich für ein Dinitro-derivat 7,14% berechnen. Die katalytische Hydrierung dieser Produkte ergab aber u. a. Ammoniak, das zum Teil in freier Form wie auch bei der Benzoylierung als Benzamid nachgewiesen wurde. Daraus kann man schliessen, dass wenigstens teilweise eine Umesterung eingetreten ist, so dass ein Teil des Stickstoffs als Salpetersäure-ester der Glykolgruppen vorhanden ist.

Manche Versuche dieser Arbeit wurden vergleichsweise auch mit dem einfachen Phenylglykol (XIV) ausgeführt, für dessen Darstellung aus Benzoyl-carbinol (XIII) wir im experimentellen Teil eine verbesserte Vorschrift wiedergeben.

Experimenteller Teil.

Isophtaloyl-chlorid (I) wurde nach *F. Reindel* und *F. Siegel*[3]) in Ansätzen von 40 g Isophtalsäure und 120 g Thionylchlorid dargestellt und im Vakuum destilliert. Die Reinausbeute war mit 92% der Theorie erheblich besser als die in der Literatur angegebene; Smp. 41—43°, $Sdp._{11\ mm}$ 136°.

---

[1]) Letzterer Versuch wurde schon von *Th. Zincke* ohne Angabe der Ausbeute mitgeteilt, A. **216**, 298 (1883).

[2]) Ann. chim. [11] **1**, 237 (1934).

[3]) B. **56**, 1554 (1923); vgl. auch *P. Ruggli* und *E. Gassenmeier*, Helv. **22**, 499 (1939).

1,3-Bis-(diazo-acetyl)-benzol (II).

Die für einen Ansatz erforderliche Diazomethanlösung wurde aus 40 g Nitrosomethyl-harnstoff nach *F. Arndt*[1]) bereitet; sie enthielt in 500 cm³ Äther nach dem Ergebnis der Titration 11,5 g Diazomethan. Nach Zugabe einiger grober Siedesteinchen liess man unter Rühren mit der Hand bei 8—10° eine Lösung von 10 g Isophtaloylchlorid in 80 cm³ Äther zutropfen. Nach 20 Minuten war die unter lebhafter Stickstoffentwicklung verlaufende Reaktion beendet. Auf ein Mol Isophtaloylchlorid wurden 5,5 Mol statt der berechneten 4 Mol Diazomethan verwendet, um die Bildung des Chlor-ketons (III) zu verhindern.

Nach Zusatz der halben Säurechloridmenge begann bereits die Ausscheidung des gelben Diazoketons (II); nach beendeter Zugabe liess man unter gelegentlichem Umrühren noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen, um die Ausbeute zu verbessern. Der abgesaugte gelbe flockige Niederschlag wurde mit kaltem Äther gewaschen, Ausbeute 9,8 g oder 94% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt unter Zersetzung bei 124 bis 127° und kann direkt weiter verwendet werden. Nach Umkrystallisieren aus der 20fachen Menge Dioxan von 50° erhält man hellgelbe Krystalle vom Zersp. 125—126°. Durch Lösen in der 19fachen Menge Chloroform und Fällung mit Petroläther stieg der Zersetzungspunkt einzelner Fraktionen bis auf 129°. Das Diazoketon ist löslich in Chloroform, Essigester und Dioxan, schwerlöslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Beim Erhitzen verpufft es.

1,691 mg Subst. gaben 0,393 cm³ N_2 (17°, 729 mm)
$C_{10}H_6O_2N_4$ Ber. N 26,17 Gef. N 26,24%

1,3-Bis-chloracetyl-benzol (III).

3 g Diazoketon (II) werden in 40 cm³ Aceton unter schwachem Erwärmen gelöst und portionenweise in 100 cm³ 5-proz. Salzsäure von 70—80° eingegossen. Unter Stickstoffentwicklung destilliert das Aceton ab. Nach 10 Minuten scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben Öltropfen aus. Man erwärmt noch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad und lässt erkalten, wobei das Öl fest wird (Smp. 85—92°) und nach Umlösen aus Alkohol gelbe Nadeln vom Smp. 97,5—98° bildet. Aus der wässrigen Reaktionslösung krystallisieren weisse Nädelchen (Smp. 90—92°), die nach Umlösen aus Wasser bei 94—96° schmelzen. Trotz verschiedener Farbe sind beide nach der Mischprobe identisch; die Gesamtausbeute beträgt 2,67 g oder 83% der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in heissem Alkohol, Methanol oder Wasser.

8,371 mg Subst. gaben 10,191 mg AgCl
$C_{10}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 30,70 Gef. Cl 30,11%

1,3-Bis-(oxy-acetyl)-benzol („Ketol" IV).

10 g rohes Diazoketon (II) werden mit 250 cm³ 55-proz. Schwefelsäure übergossen und nach Zugabe einiger Siedesteine auf dem Wasserbad erwärmt. Die bei Zimmertemperatur beginnende Gasentwicklung wird bei 55—65° lebhaft. Man erwärmt im offenen Becherglas noch eine halbe Stunde auf 90—95°, so dass das Volum etwa 200 cm³ beträgt, filtriert heiss von einigen Flocken oder Öltropfen ab und lässt erkalten. Dabei scheiden sich 7,1 g oder 78,5% der Theorie eines gelben bis rötlichen Körpers ab, der als polymere Form (V) keinen Schmelzpunkt zeigt, sondern sich beim Erhitzen rot, braun und bei 300° schliesslich schwarz färbt.

Zur Depolymerisation kocht man 5 g eine Stunde unter Rückfluss mit 150 cm³ Alkohol, filtriert heiss und kühlt auf −15°, wobei 4,25 g hellgelbe Blättchen vom Smp. 164—165,5° krystallisieren. Das Ketol löst sich mit tiefroter Farbe in Natronlauge und

[1]) Z. angew. Ch. **43**, 444 (1930); **46**, 47 (1933). Ergänzende Bemerkungen finden sich in der Diss. *K. Knecht*, Basel 1944; hervorgehoben sei, dass man vor dem Öffnen des Rührkolbens die Luft zweckmässig durch Stickstoff verdrängt, da sonst beim Herausnehmen des Rührers gelegentlich eine hohe Stichflamme beobachtet wurde.

wird durch Säuren wieder gelb ausgefällt. Es zeigt die zu erwartenden reduzierenden Eigenschaften.

3,001; 3,062 mg Subst. gaben 6,808; 6,949 mg CO_2 und 1,538; 1,526 mg H_2O

$C_{10}H_{10}O_4$ Ber. C 61,83 H 5,19%

Gef. „ 61,87; 61,89 „ 5,73; 5,57%

Di-phenylhydrazon. In eine Lösung von 3,5 cm³ Phenylhydrazin in 10 cm³ 70-proz. Essigsäure werden 0,2 g Ketol (IV) eingetragen und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wird der dunkelgelbe Niederschlag abgesaugt und mehrmals aus der zehnfachen Menge siedenden Dioxans umkrystallisiert. Die hellgelben Krystalle schmelzen bei 184—186,5° und sind in Alkohol, Eisessig, Essigester und Dioxan löslich.

2,397 mg Subst. gaben 0,349 cm³ N_2 (17°, 744 mm)

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ Ber. N 16,75 Gef. N 16,78%

Di-phenylurethan (VII). 0,4 g Ketol (IV) werden mit 0,7 g Phenylisocyanat 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt und nach Erkalten das erstarrte Reaktionsprodukt gründlich mit Äther verrieben. Durch Digerieren mit kaltem Chloroform kann die Substanz gelöst und von ungelöstem Diphenyl-harnstoff getrennt werden. Nach Verdunsten des Chloroforms wird die Substanz aus Äthyl- oder Amylalkohol umkrystallisiert, Smp. 225—225,5° unter Zersetzung.

3,947 mg Subst. gaben 0,232 cm³ N_2 (17°, 727 mm)

$C_{24}H_{20}O_6N_2$ Ber. N 6,48 Gef. N 6,62%

1,3-Bis-(acetoxy-acetyl)-benzol („Ketolester" VI).

1. Darstellung aus Ketol (IV). 0,2 g Ketol werden mit 3 cm³ Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat langsam erwärmt und schliesslich 10 Minuten lang gekocht. Nach Zerlegung mit Wasser wird der braune, flockige Niederschlag gut gewaschen und zweimal aus Methanol umkrystallisiert, Smp. 121—121,5°. Die Mischprobe mit dem nach der zweiten Methode dargestellten Präparat ergibt Identität.

2. Darstellung aus dem Diazoketon (II). 4 g rohes Diazoketon werden auf einmal in 15 cm³ Eisessig eingetragen und nach Zugabe einiger Siedesteine unter Rühren im Paraffinölbad erwärmt, wobei Lösung eintritt. Die bei 40—50° beginnende Gasentwicklung wird bei 80° stürmisch. Nach einer halben Stunde gibt man 1—2 g festes Kaliumacetat hinzu und kocht eine Stunde unter Rückfluss. Nach Erkalten giesst man in Wasser und saugt nach einigem Stehen den bräunlichen Niederschlag ab. Nach Trocknen auf Ton im Vakuum beträgt die Ausbeute 4,1 g oder 79% der Theorie. Der Schmelzpunkt des gelben Pulvers steigt nach Umlösen aus Methanol auf 121—121,5°.

3,805 mg Subst. gaben 8,390 mg CO_2 und 1,792 mg H_2O

$C_{14}H_{14}O_6$ Ber. C 60,43 H 5,04%

Gef. „ 60,14 „ 5,26%

Durch Destillation oder Sublimation im Vakuum ($Sdp._{11\ mm}$ 219°) wird die Substanz fast farblos, doch ist das verlustreiche Verfahren nicht empfehlenswert. Die Substanz ist in Eisessig leicht, in Wasser und Alkohol schwer löslich. In verdünnter Natronlauge ist sie mit roter Farbe löslich und wird durch Säuren wieder gelb ausgefällt.

Di-(p-nitrophenyl-hydrazon). Zu einer heissen filtrierten Lösung von 0,33 g p-Nitrophenyl-hydrazin in 10 cm³ 50-proz. Essigsäure gibt man 0,2 g Ketolester (VI) in 2 cm³ heissem Eisessig. Der abgepresste Niederschlag wird mit 3 cm³ Eisessig ausgekocht und das Ungelöste aus Eisessig umkrystallisiert. Die leuchtend orange Substanz schmilzt bei 280° unter Zersetzung.

2,454 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N_2 (15°, 738 mm)

$C_{26}H_{24}O_8N_6$ Ber. N 15,33 Gef. N 15,34%

Di-semicarbazon. Die heisse Lösung von 1 g Ketolester (VI) in 8 cm³ Methanol wird in eine heisse wässrig-alkoholische Lösung von 3 g Semicarbazid-hydrochlorid und 3,6 g Kaliumacetat eingetragen. Nach 2 Stunden giesst man in 40 cm³ Wasser und saugt am andern Tage den bräunlichen Niederschlag ab; 0,8 g vom Zersp. 150°.

Aus dem Filtrat scheiden sich nach zweitägigem Stehen 0,52 g weisse Kryställchen vom Smp. 174° ab. Die Gesamtausbeute beträgt 93%. Aus beiden Fraktionen erhält man beim Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge siedenden Eisessigs schneeweisse Krystalle vom Smp. 184° unter Zersetzung, löslich in Eisessig, Alkohol und Essigester.

2,661 mg Subst. gaben 0,507 cm³ N_2 (19°, 741 mm)

$C_{16}H_{20}O_6N_6$ Ber. N 21,44 Gef. N 21,64%

Katalytische Hydrierung des Ketolesters (VI). Die Versuche wurden mit je 1 g Substanz in 15 cm³ Dioxan in Gegenwart von *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die anfangs rasche Wasserstoffaufnahme liess bald nach und war erst nach 7 Stunden beendet; Aufnahme 172 cm³ oder 4,4 Atome Wasserstoff. Die Titration der abgespaltenen Essigsäure ergab 0,247 g oder 1,1 Mol, während sich für 2 Mol 0,403 g berechnen. Die nach Abtrennung des Acetats verbleibende Substanz reagierte nicht mit Phenylisocyanat, Benzoylchlorid, p-Nitrobenzoylchlorid oder Semicarbazid. Die Reaktion soll daher weiter untersucht werden.

m-Phenylen-di-glykol (VIII).

5 g umkrystallisiertes Ketol (IV) werden in 200 cm³ siedendem Alkohol gelöst und im Hydriergefäss durch rasches Abkühlen in fein verteilter Form ausgefällt. Nach Zugabe von zwei kleinen Löffeln alkoholfeuchten *Raney*-Nickels hydriert man etwa 8 Stunden lang mit Wasserstoff von etwas über Atmosphärendruck. Die Aufnahme betrug etwa 1170 cm³, während sich für 4 Atome 1140 cm³ berechnen. Aus dem Filtrat wird der Alkohol im Vakuum abdestilliert, wobei zunächst eine honigartige Masse hinterbleibt, die beim Anreiben mit wenig Aceton fest wird. Beim Verdunsten erhält man 4,65 g oder 91% der Theorie einer weissen Substanz vom Smp. 90—95°.

Das rohe m-Phenylen-di-glykol kann ohne weiteres verarbeitet werden. Durch Umkrystallisieren aus Aceton steigt der Schmelzpunkt der farblosen Blättchen auf 98—99°. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich; in kaltem Pyridin, Aceton und Äther löst sie sich schwer, in warmem Pyridin oder Aceton leicht.

3,200 mg Subst. gaben 7,081 mg CO_2 und 1,960 mg H_2O

$C_{10}H_{14}O_4$ Ber. C 60,57 H 7,12%

Gef. „ 60,35 „ 6,85%

Tetra-phenylurethan (IX). 1,2 g Phenylisocyanat werden mit 0,5 g m-Phenylen-di-glykol im zugeschmolzenen Reagenzglas 45 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten wird die erstarrte Reaktionsmasse mit absolutem Äther von Phenylisocyanat befreit. Der Rückstand wird mit einigen cm³ eiskalten Chloroforms behandelt, wobei Diphenylharnstoff zurückbleibt. Durch Verdunsten des Chloroforms im Vakuum erhält man Krystalle, die zur völligen Entfernung des Diphenylharnstoffs noch zweimal mit Chloroform behandelt werden; Ausbeute 1,2 g oder 70% der Theorie. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 58—60° und ist in Methanol, Alkohol, Essigester und Chloroform, Aceton und Dioxan leicht, in Äther schwer, in Petroläther nicht löslich.

4,340 mg Subst. gaben 0,229 cm³ N_2 (14,5°, 748 mm)

$C_{38}H_{34}O_8N_4$ Ber. N 8,31 Gef. N 8,05%

Tetra-acetat (X). 8,4 g m-Phenylen-diglykol (VIII) werden in 100 cm³ kaltem Pyridin gelöst und mit 40 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt. Das Gemisch erwärmt sich auf etwa 40°, worauf man noch zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man auf eine Mischung von 200 g Eis und 120 cm³ 85-proz. Phosphorsäure[1]). Man schüttelt mit Äther aus und wäscht diesen so lange mit Sodalösung, verdünnter Phosphorsäure und Wasser, bis Essigsäure-anhydrid und Pyridin entfernt sind. Nach Trocknen und Abdestillieren hinterbleiben 13,5 g oder 87% der Theorie eines gelblichen viskosen Öles, das zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Bei 11 mm Druck geht es unzersetzt bei 233—236° als farbloses Öl über.

[1]) Phosphorsäure ist zur Entfernung des Pyridins gut geeignet, da sie in Äther sozusagen unlöslich ist.

3,871 mg Subst. gaben 8,365 mg CO_2 und 2,042 mg H_2O
$C_{18}H_{22}O_8$ Ber. C 58,97 H 6,05%
Gef. „ 58,93 „ 5,90%

Tetrabromid des *m*-Divinyl-benzols[1]) (XI).

3,3 g Tetra-acetat (X) des m-Phenylen-di-glykols werden mit 15 cm³ Bromwasserstoff-Eisessig (Präparat *Kahlbaum*, 34-proz.) im Einschmelzrohr 20 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Erkalten giesst man die braune Lösung unter Rühren in 150 cm³ 10-proz. Sodalösung, wobei sich eine Ölhaut abscheidet, die beim Impfen oder längerem Reiben fest wird. Nach Abfiltrieren und Waschen erhält man 3,6 g oder 89% d. Th. an braunem Krystallpulver, das man in der zehnfachen Menge Methanol von 50—55° löst. Bei langsamem Erkalten bilden sich schöne Krystalle vom Smp. 63,5—64° (*Deluchat:* 65°), die in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Aceton löslich sind.

8,244 mg Subst. gaben 13,761 mg AgBr
$C_{10}H_{10}Br_4$ Ber. Br 71,08 Gef. Br 71,03%

Tetrachlorid des m-Divinyl-benzols (XII).

5 g Tetra-acetat (X) werden mit 25 cm³ gesättigtem Eisessig-Chlorwasserstoff im Einschmelzrohr 24 Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt und nach Erkalten unter Rühren in 150 cm³ eisgekühlte 10-proz. Sodalösung gegossen. Das ausfallende braune Öl wird in Äther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren hinterbleiben 3,0 g oder 82% der Theorie bräunliches Öl, das bei einem Druck von 13 mm bei 233—235° ohne Zersetzung beinahe farblos übergeht.

7,660 mg Subst. gaben 15,928 mg AgCl
$C_{10}H_{10}Cl_4$ Ber. Cl 52,16 Gef. Cl 51,44%

Phenyl-glykol (XIV).

Aus 40 g ω-Brom-acetophenon wurden durch Umsetzung mit alkoholischem Kaliumacetat nach *R. Stoermer*[2]) 28,2 g Benzoylcarbinol-acetat erhalten, was einer Ausbeute von 79% entspricht. Die Verseifung wurde durch Kochen mit einer wässrigen Suspension von Bariumcarbonat nach *O. Fischer* und *M. Busch*[3]) durchgeführt und ergab mit 78% Ausbeute Benzoyl-carbinol (XIII).

Die Reduktion des Benzoyl-carbinols (XIII) wurde bisher von *A. Kling*[4]) mit Natriumamalgam ausgeführt, wobei Phenylglykol neben α-Phenyl-äthylalkohol entstand. *Th. Zincke*[5]) erhielt Phenyl-glykol (XIV) durch mehrtägiges Kochen von Styrol-dibromid mit Kaliumcarbonatlösung in einer Ausbeute 27—30%. *W. L. Evans* und *L. M. Morgan*[6]) erhitzten Styrol-dibromid mit geschmolzenem Bleiacetat und verseiften das Acetat durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung. Wir erhielten das Phenyl-glykol (XIV) auf leichte Weise und mit 85-proz. Ausbeute durch katalytische Hydrierung von Benzoyl-carbinol (XIII).

4 g Benzoyl-carbinol (XIII) werden in 70 cm³ kaltem Alkohol gelöst und in Gegenwart von *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Die Wasserstoffaufnahme beträgt 680 cm³, während sich für 1 Mol H_2 659 cm³ berechnen. Wenn man aus dem Filtrat den Alkohol im Vakuum abdestilliert, hinterbleibt die Substanz in hellen Krystallen; Ausbeute 3,45 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol liegt der Schmelzpunkt bei 68—70° (*Zincke:* 67—68°).

---

[1]) *R. Deluchat* stellte das Tetrabromid durch Addition von Brom an m-Divinylbenzol dar, Ann. chim. [11] **1**, 237 (1934).
[2]) B. **39**, 2294 (1906). [3]) B. **24**, 2680 (1891).
[4]) Ann. chim. [8] **5**, 557 (1905). *Beilstein*'s Handbuch gibt irrtümlich β-Phenyl-äthylalkohol an. [5]) A. **216**, 293 (1883). [6]) Am. Soc. **35**, 58 (1913).

Curriculum vitae.

Am 23. November 1914 wurde ich, Karl Oskar Knecht, als Sohn des Oskar Knecht, Dr. phil. Chemiker in Basel und seiner Gattin Julie geb. Senglet in meiner Heimatstadt Basel geboren.

Nach vier Jahren Primarschule trat ich im Frühling 1925 in die untere Realschule in Basel ein und besuchte vom Frühling 1929 an das obere mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium, wo ich auch im Frühling 1933 die Maturität bestand.

Im Sommersemester 1933 immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Nach anfänglich allgemeinen naturwissenschaftlichen Studien, entschloss ich mich im Herbst 1935 zum Studium der Chemie. Ende Sommersemester 1937 legt ich das Vorexamen in anorganischer Chemie, im November 1940 das Vorexamen in organischer Chemie ab.

Anschliessend begann ich bei Herrn Prof. Dr. P. Ruggli meine vorliegende Dissertation, die im April 1944 zum Abschluss kam.

Vom November 1941 bis Ende Dezember 1943 war ich Assistent am Farbstofflaboratorium der organischen Anstalt.

Im Verlauf meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika bei folgenden Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli †, F. Bürki, S. Edlbacher, Fr. Fichter, M. Geiger-Huber, A. Hagenbach, W. Kuhn, E. Ludwig, A. Portmann, A. Rittmann, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, F. Verzár, R. v. Volkmann und M. Wehrli.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus. Ganz besonders aber möchte ich Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, meinem verehrten Lehrer, für seine Anregungen und die Unterstützung, die er mir während dieser Arbeit zuteil werden liess, herzlich danken.